

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

GLOW DISCHARGE PLASMA PROCESSING METHOD AND DEVICE THEREOF

Patent Number: JP10154598
Publication date: 1998-06-09
Inventor(s): YUASA MOTOKAZU; YARA TAKUYA
Applicant(s): SEKISUI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10154598
Application Number: JP19970133716 19970523
Priority Number(s):
IPC Classification: H05H1/46; C23C16/50; H01L21/31
EC Classification:
Equivalents: JP3040358B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To continuously generate uniform glow discharge plasma under pressure in the vicinity of atmospheric pressure regardless of a gas atmosphere in processing, and perform stable glow discharge plasma processing by setting voltage rising time not more than a specific value, and setting electric field strength to a specific range in a device where an impressing electric field is converted into a pulse.

SOLUTION: In glow discharge plasma processing, a pulse electric field on which electric field strength is 1 to 100kV/cm and rising time is not more than 100 μ s, is applied. In this device, a solid dielectric 16 is arranged on a lower electrode 15, and discharge plasma is generated in a space between the solid dielectric 16 and an upper electrode 14. Processing gas is supplied to a discharge plasma generating space 13 from a gas introducing pipe 18, and an upper surface of a base material 17 contacting with generating discharge plasma is processed. When both surfaces of the base material 17 are wished to be processed, the base material 17 is floatingly arranged in the discharge plasma generating space 13.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 5 H 1/46

H 0 5 H 1/46

A

C 2 3 C 16/50

C 2 3 C 16/50

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

C

// H 0 1 L 21/205

21/205

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-133716

(71) 出願人 000002174

(22) 出願日 平成9年(1997) 5月23日

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(31) 優先権主張番号 特願平8-130124

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学

(32) 優先日 平8(1996) 5月24日

工業株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学

(31) 優先権主張番号 特願平8-255143

工業株式会社内

(32) 優先日 平8(1996) 9月28日

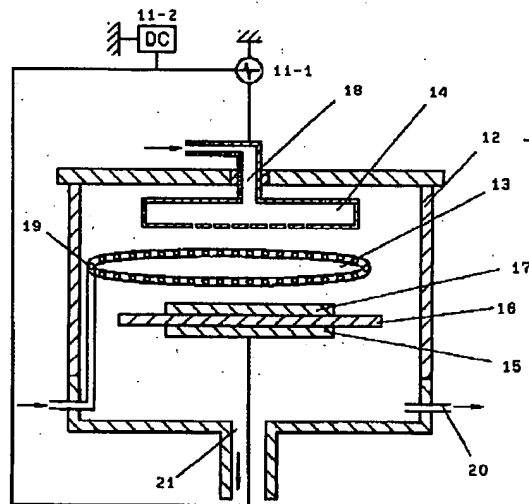
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(54) 【発明の名称】 グロー放電プラズマ処理方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 処理の際のガス雰囲気を問わず、大気圧近傍の圧力下で均一な放電プラズマを発生させ、安定してグロー放電プラズマ処理を行う方法を提供する。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下で、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該対向電極間に電界を印加することによりグロー放電プラズマ処理を行う方法であって、印加される電界がパルス化されたものであり、電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim 1.00\text{ kV/cm}$ となされていることを特徴とするグロー放電プラズマ処理方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】大気圧近傍の圧力下で、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該対向電極間に電界を印加することによりグロー放電プラズマ処理を行う方法であって、印加される電界がパルス化されたものであり、電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim 100\text{kV}/\text{cm}$ となされていることを特徴とするグロー放電プラズマ処理方法。

【請求項2】パルス化された電界における、周波数が $0.5\sim 100\text{kHz}$ 、パルス継続時間が $1\sim 1000\mu\text{s}$ となされていることを特徴とする請求項1に記載のグロー放電プラズマ処理方法。

【請求項3】高電圧直流を供給可能な直流電圧供給部、並びに、ターンオン時間及びターンオフ時間が 500ns 以下である半導体素子により当該高電圧直流を高電圧パルスに変換するパルス制御部、から構成される高電圧パルス電源によりパルス化された電界を印加することを特徴とする請求項1又は2に記載のグロー放電プラズマ処理方法。

【請求項4】大気圧近傍の圧力下にある、分子量が 10^{20} 以上の化合物を 10 体積%以上含有する雰囲気中で、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該対向電極の間にパルス化された電界を印加することを特徴とするグロー放電プラズマ処理方法。

【請求項5】大気圧近傍の圧力下にある、アルゴン及び／又は窒素からなる雰囲気中で、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該対向電極の間にパルス化された電界を印加することを特徴とするグロー放電プラズマ処理方法。

【請求項6】対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一方の電極と該固体誘電体又は該固体誘電体同士の上に基材を配置して、当該基材表面を処理することを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のグロー放電プラズマ処理方法。

【請求項7】対向電極、該対向電極の少なくとも一方の対向面に設置された固体誘電体、当該対向電極間にパルス化された電界を印加するようになされている高電圧パルス電源からなり、該高電圧パルス電源が、高電圧直流を供給可能な直流電圧供給部、並びに、ターンオン時間及びターンオフ時間が 500ns 以下である半導体素子により当該高電圧直流を高電圧パルスに変換するパルス制御部から構成されるものであることを特徴とするグロー放電プラズマ処理装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、大気圧近傍の圧力下におけるグロー放電プラズマ処理方法及びその装置並びに基材の表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、低圧条件下でグロー放電プラ

ズマを発生させて、表面改質を行う方法が実用化されている。しかし、低圧条件下における処理は工業的には不利であるため、電子部品等の高価な処理品に対してしか適用されていない。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されている。例えば、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平2-48626号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平4-74525号公報に開示されている。

【0003】しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はアセトン等の有機化合物を含有するガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。さらに、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含有させた場合には、有機化合物自身が被処理体と反応する 경우가多く、所望する表面改質処理が出来ないことがある。

【0004】さらに、従来の方法では、処理速度が遅く工業的なプロセスには不利であり、また、プラズマ重合膜を形成させる場合など、膜形成速度より膜分解速度の方が早くなり良質の薄膜が得られないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を鑑み、処理の際のガス雰囲気を問わず、大気圧近傍の圧力下で均一なグロー放電プラズマを継続して発生させ、安定してグロー放電プラズマ処理を行う方法を提供する。さらに、上記グロー放電プラズマ処理に使用する装置、及び、上記放電プラズマにより基材の表面処理を行う方法を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のグロー放電プラズマ処理方法は、大気圧近傍の圧力下で、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該対向電極間に電界を印加することによりグロー放電プラズマ処理を行う方法であって、印加される電界がパルス化されたものであり、電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim 100\text{kV}/\text{cm}$ となされていることを特徴とするグロー放電プラズマ処理方法。

【0007】大気圧近傍の圧力下では、上記ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーク放電状態に移行することが知られているが、パルス化された電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられる。

【0008】大気圧近傍の圧力下においては、本発明のパルス化された電界を印加する方法によって、初めて、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0009】なお、本発明の方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることが可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガス雰囲気下の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理方法によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

【0010】さらに、パルス化された電界を印加する方法によれば高密度のプラズマ状態を実現出来るため、連続処理等の工業プロセスを行う上で大きな意義を有する。上記高密度のプラズマ状態の実現には、本発明が有する2つの作用が関係する。

【0011】第1に、電界強度が $1 \sim 100 \text{ kV/cm}$ で、立ち上がり時間が $100 \mu\text{s}$ 以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起する作用である。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、すなわち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際にはすでに電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が $100 \mu\text{s}$ 以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることになり、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多く、すなわちプラズマ密度が高いということになる。

【0012】第2に、ヘリウム以外のガス雰囲気のプラズマを安定して得られることにより、ヘリウムより電子を多くもつ分子、すなわちヘリウムより分子量の大きい分子を雰囲気ガスとして選択し、結果として電子密度の高い空間を実現する作用である。一般に電子を多く有する分子の方が電離しやすい。前述のように、ヘリウムは電離しにくい成分であるが、一旦電離した後はアークに至らず、グロープラズマ状態で存在する時間が長いいため、大気圧プラズマにおける雰囲気ガスとして用いられてきた。しかし、放電状態がアークに移行することを防止できるのであれば、電離しやすい、質量数の大きい分子を用いるほうが、空間中の電離した状態にある分子の絶対数を多くすることで、プラズマ密度を高めることができる。従来技術では、ヘリウムが90%以上存在する雰囲気下以外でのグロー放電プラズマを発生することは不可能であり、唯一、アルゴンとアセトンからなる雰囲気中でsin波により放電を行う技術が特開平4-74525号公報に開示されているが、本発明者らの追試によれば、実用レベルで安定かつ高速の処理を行えるものではない。また、雰囲気中にアセトンを含有するた

め、親水化目的以外の処理は不利である。

【0013】上述のように、本発明は、ヘリウムより多数の電子を有する分子が過剰に存在する雰囲気、具体的には分子量10以上の化合物を10体積%以上含有する雰囲気下において、はじめて安定したグロー放電を可能にし、これによって表面処理に有利な、高密度プラズマ状態を実現するものである。

【0014】上記大気圧近傍の圧力下とは、 $100 \sim 800 \text{ Torr}$ の圧力下を指す。圧力調整が容易で、装置が簡便になる $700 \sim 780 \text{ Torr}$ の範囲が好ましい。

【0015】本発明のプラズマ発生方法は、一対の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において行われる。プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極の間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間空間である。

【0016】上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0017】上記固体誘電体は、上記電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じるためである。

【0018】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが $0.01 \sim 4 \text{ mm}$ であることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生するためである。

【0019】上記固体誘電体の材質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0020】また、上記固体誘電体は、比誘電率が2以上（ 25°C 環境下、以下同）であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のも

のが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタニウム5〜50重量%、酸化アルミニウム50〜95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その被膜の厚みが10〜1000 μ mであるものを用いることが好ましい。

【0021】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1〜50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でない。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させることが困難である。

【0022】本発明においては、上記電極間に印加される電界がパルス化されたものであり、電圧立ち上がり時間が40ns〜100 μ s、電界強度が1〜100kV/cmとなされていることを特徴とする。

【0023】図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(A)、(B)はインパルス型、波形(C)は方形波型、波形(D)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加する、いわゆる片波状の波形を用いてもよい。

【0024】本発明におけるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。パルスの立ち上がり時間が100 μ sを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。また、立ち上がり時間は早いほうがよいが、常圧でプラズマが発生する程度の大きさの電界強度を有し、かつ、立ち上がり時間が早い電界を発生させる装置には制約があり、現実的には40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは困難である。より好ましくは立ち上がり時間が50ns〜5 μ sである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間を指すものとする。

【0025】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100 μ s以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、例えば、本発明の実施例で使用した電源装置では、立ち上がり時間と立ち下がり時間が同じ時間に設定できる。

【0026】さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。

【0027】パルス電界の周波数は、0.5kHz〜100kHzであることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、1kHz以上であり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速

度を大きく向上させることが出来る。

【0028】また、上記パルス電界におけるパルス継続時間は、1〜1000 μ sであることが好ましい。1 μ s未満であると放電が不安定なものとなり、1000 μ sを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3 μ s〜200 μ sである。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図2中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、パルスが連続する時間を言う。図2(a)のような間欠型のパルスでは、パルス継続時間はパルス幅時間と等しいが、図2(b)のような波形のパルスでは、パルス幅時間とは異なり、一連の複数のパルスを含んだ時間を言う。

【0029】さらに、放電を安定させるためには、放電時間1ms内に、少なくとも1 μ s継続するOFF時間を有することが好ましい。

【0030】上記放電は電圧の印加によって行われる。電圧の大きさは適宜決められるが、本発明においては、電極間の電界強度が1〜100kV/cmとなる範囲にする。1kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、100kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。また、パルス電圧の印加において、直流を重ねてもよい。

【0031】図3に、このようなパルス電界を印加する際の電源のブロック図を示す。さらに、図4に、電源の等価回路図を示す。図4にSWと記されているのはスイッチとして機能する半導体素子である。上記スイッチとして500ns以下のターンオン時間及びターンオフ時間を有する半導体素子を用いることにより、上記のような電界強度が1〜100kV/cmであり、かつ、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が100 μ s以下であるような高電圧かつ高速のパルス電界を実現することが出来る。

【0032】以下、図4の等価回路図を参照して、電源の原理を簡単に説明する。+Eは、正極性の直流電圧供給部、-Eは、負極性の直流電圧供給部である。SW1〜4は、上記のような高速半導体素子から構成されるスイッチ素子である。D1〜4はダイオードを示している。I1〜I4は電流の流れ方向を表している。

【0033】第一に、SW1をONにすると、正極性の負荷が電流I1の流れ方向に充電する。次に、SW1がOFFになってから、SW2を瞬時にONにすることにより、充電された電荷が、SW2とD4を通してI3の方向に充電される。また次に、SW2がOFFになってから、SW3をONにすると、負極性の負荷が電流I2の流れ方向に充電する。次に、SW3がOFFになってから、SW4を瞬時にONにすることにより、充電された電荷が、SW4とD2を通してI4の方向に充電される。上記一連の操作を繰り返し、図5の出力パルスを得ることが出来る。表1にこの動作表を示す。

【表1】

	①	②	③	④	⑤
SW1	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
SW2	OFF	OFF	ON	OFF	OFF
SW3	OFF	OFF	OFF	ON	OFF
SW4	OFF	OFF	OFF	OFF	ON

この回路の利点は、負荷のインピーダンスが高い場合であっても、充電されている電荷をSW2とD4又はSW4とD2を動作させることによって確実に放電すること¹⁰が出来る点、及び、高速ターンオンのスイッチ素子であるSW1、SW3を使って高速に充電を行うことが出来る点にあり、このため、図5のように立ち上がり時間、立ち下がり時間の非常に早いパルス信号を得ることが出来る。

【0034】上記の方法により得られる放電において、対向電極間の放電電流密度は、 $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ となされていることが好ましい。

【0035】上記放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間における電流の流れ方向と²⁰直交する方向の面積で除した値を言い、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。本発明では電極間にパルス電界を形成するため、パルス状の電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピークピーク値を、上記の面積で除した値を言う。

【0036】大気圧近傍の圧力下でのグロー放電では、下記に示すように、放電電流密度がプラズマ密度を反映し、表面処理効果を左右する値であることが、本発明者らの研究により明らかにされており、電極間の放電電流³⁰密度を前記した $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ の範囲とすることにより、均一な放電プラズマを発生して良好な表面処理結果を得ることができる。

【0037】一般にプラズマ中の電子密度、いわゆるプラズマ密度はプローブ法や電磁波法によって測定される。しかし、大気圧近傍の圧力では、電極間の放電は元来的にアーク放電に移行しやすいので、探針をプラズマ中に挿入するプローブ法では探針にアーク電流が流れてしまい、正確な測定はできない。また、発光分光分析や⁴⁰レーザ吸光分析などによる電磁波法は、ガス種によって得られる情報が異なるので分析が困難である。

【0038】大気圧近傍の圧力下におけるグロー放電においては、低ガス圧放電に比してガス分子密度が大きいので、電離後、再結合までの寿命が短く、電子の平均自由行程も短い。そのためグロー放電空間が電極に挟まれた空間に限定されるという特徴がある。よってプラズマ中の電子はそのまま電極を通して電流値に変換され、電子密度（プラズマ密度）は放電電流密度を反映した値であると考えられる。このことは、電極が一種のプローブとして機能すると言い換えることもできる。⁵⁰

【0039】図6に、本発明者らが用いた放電プラズマ発生装置と、その放電電圧および放電電流の測定に用いた測定回路図を示す。この放電プラズマ発生装置においては、平行平板型の対向電極1、2間にパルス電源3から kV オーダーのパルス状の電圧を印加することにより、電極1、2間にパルス電界を形成するとともに、その一方の電極2の対向面には固体誘電体4を設置した。そして、一方の電極2とアース電位間に抵抗5を直列接続し、その抵抗5の両端をBNC端子6を介してオシロスコープ7に接続することにより、抵抗5の両端の電圧値を測定して、その抵抗5の抵抗値を用いて放電電流に換算した。また、放電電圧は、電極1の電位を高圧プローブ8により $1/1000$ に減衰させたうえで、BNC端子9とオシロスコープ7によってアース電位との電位差を計測することによって測定した。

【0040】この測定回路においては、パルス電界による放電電流が高速に通電・遮断を繰り返しているので、測定に供したオシロスコープ7は、そのパルスの立ち上がり速度に対応したナノ秒オーダーの測定が可能な高周波オシロスコープ、具体的には岩崎通信社製オシロスコープDS-9122とした。また、放電電圧の減衰に用いた高圧プローブ8は、岩崎通信社製高圧プローブSK-301HVとした。測定結果を図に例示する。図7において波形1が放電電圧であり、波形2が放電電流を表す波形である。パルス電界の形成による放電電流密度は、この波形2のピークピーク値の電流換算値を電極対向面の面積で除した値である。

【0041】本発明の方法により発生させた放電プラズマは、様々な分野に応用することが出来る。例を挙げると、放電プラズマに励起された化学種と基材表面の反応を利用した表面改質処理、窒素酸化物の存在下で放電プラズマを発生させることによる窒素酸化物の分解除去処理、光源としての利用等が可能である。

【0042】以下、基材の表面処理方法について詳述する。本発明の表面処理方法は、一対の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は固体誘電体と電極の間の空間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は固体誘電体同士¹⁰の空間に基材を設置し、当該空間中に発生する放電プラズマにより基材表面を処理するものである。

【0043】本発明の表面処理を施される基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明の表面処理方法によれば、様々な形状を有する基材の処理に容易に対応²⁰することが出来る。

【0044】本発明の表面処理方法は、例えば、図8に示すように、基材10を電極2と固体誘電体4との間に設置し、パルス電源3から電圧を印加することにより、放電プラズマを発生させることにより、基材10の表面を処理するものである。

【0044】上記表面処理においては、上記放電プラズマ発生空間に存在する気体（以下、処理用ガスという。）の選択により任意の処理が可能である。

【0045】上記処理用ガスとしてフッ素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることが出来る。

【0046】上記フッ素元素含有化合物としては、4フッ化炭素（ CF_4 ）、6フッ化炭素（ C_2F_6 ）、6フッ化プロピレン（ CF_3CFCF_2 ）、8フッ化シクロブタン（ C_4F_8 ）等のフッ素-炭素化合物、1塩化3フッ化炭素（ CClF_3 ）等のハロゲン-炭素化合物、6フッ化硫黄（ SF_6 ）等のフッ素-硫黄化合物等が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない4フッ化炭素、6フッ化炭素、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタンを用いることが好ましい。

【0047】また、処理用ガスとして以下のような酸素元素含有化合物、窒素元素含有化合物、硫黄元素含有化合物を用いて、基材表面にカルボニル基、水酸基、アミノ基等の親水性官能基を形成させて表面エネルギーを高くし、親水性表面を得ることが出来る。

【0048】上記酸素元素含有化合物としては、酸素、オゾン、水、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタナール、エタナール等のアルデヒド類等の酸素元素を含有する有機化合物等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。さらに、上記酸素元素含有化合物と、メタン、エタン等の炭化水素化合物のガス30を混合して用いてもよい。また、上記酸素元素含有化合物の50体積%以下でフッ素元素含有化合物を添加することにより親水化が促進される。フッ素元素含有化合物としては上記例示と同様のものを用いればよい。

【0049】上記窒素元素含有化合物としては、窒素、アンモニア等が挙げられる。上記窒素元素含有化合物と水素を混合して用いてもよい。

【0050】上記硫黄元素含有化合物としては、二酸化硫黄、三酸化硫黄等が挙げられる。また、硫酸を気化させて用いることも出来る。これらは単独でも2種以上を40混合して用いてもよい。

【0051】また、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を堆積させることも出来る。上記親水性基としては、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性重合膜を堆積が可能である。

【0052】上記モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリールアルコール、アリールアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル等が挙げられる。これらのモノマーは、単独または混合して用いられる。

【0053】上記親水性モノマーは一般に固体であるので、溶媒に溶解させたものを減圧等の手段により気化させて用いる。上記溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒、水、及び、これらの混合物等が挙げられる。

【0054】さらに、Si、Ti、Sn等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコール等の処理用ガスを用いて、 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 等の金属酸化物薄膜を形成させ、基材表面に電気的、光学的機能を与えることが出来る。

【0055】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガス単独雰囲気よりも、以下に挙げるような希釈ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。希釈ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。また、希釈ガスを用いる場合、処理用ガスの割合は1～10体積%であることが好ましい。

【0056】なお、上述したように、雰囲気ガスとしては電子を多く有する化合物のほうがプラズマ密度を高め高速処理を行う上で有利である。よって入手の容易さと経済性、処理速度を考慮した上で最も望ましい選択は、アルゴン及び/又は窒素を希釈ガスとして含有する雰囲気である。

【0057】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムが大過剰に存在する雰囲気下で処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素気体中における安定した処理が可能であり、さらに、これらの分子量の大きい、電子をより多く有するガスの存在下で処理を行うことにより、高密度プラズマ状態を実現し、処理速度を上げることが出来るため、工業上大きな優位性を有する。

【0058】図8に、本発明の表面処理方法を行う装置の一例を示す。この装置においては下部電極15上に固体誘電体16が設置されており、固体誘電体16と上部電極14の間の空間3に放電プラズマが発生する。容器12は、ガス導入管18、ガス排出口20及びガス排気口21を備えており、上記処理用ガスはガス導入管18から放電プラズマ発生空間13に供給される。本発明においては、発生した放電プラズマに接触した部位が処理されるので、図8の例では基材17の上面が処理され

11

る。基材の両面に処理を施したい場合は放電プラズマ発生空間13に基材を浮かせて設置すればよい。

【0059】処理用ガスはプラズマ発生空間に均一に供給されることが好ましい。複数種の処理用ガスを用いる場合又は処理用ガスと希釈ガスの混合気体中で処理を行う場合、供給時に不均一になることを避けるような装置の工夫がされていることが好ましく、特に面積の大きな基材を処理する場合や比重差の大きい複数のガスを用いる場合は、不均一になり易いので注意を要する。図8の装置に示した例では、ガス導入管18が多孔構造をもつ10電極4に連結されてなり、処理用ガスは電極14の孔を通して基材上方からプラズマ発生空間13に供給される。希釈ガスは、これと別に希釈ガス導入管19を通して供給される。気体を均一に供給可能であれば、このような構造に限定されず、気体を攪拌又は高速で吹き付ける等の手段を用いてもよい。

【0060】上記容器12の材質は、樹脂、ガラス等が挙げられるが、特に限定されない。電極と絶縁のとれた構造になっていれば、ステンレス、アルミニウム等の金属を用いることも出来る。

【0061】本発明のグロー放電プラズマ処理は、基材を加熱または冷却して行ってもよいが、室温下で充分可能である。上記グロー放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧、処理用ガスの種類および混合気体中の割合等を考慮して適宜決定される。

【0062】

【実施例】以下の実施例では、図3の等価回路図による電源（ハイデン研究所社製、半導体素子：IXYS社製、型番TO-247ADを使用）を用いた。

【0063】実施例1～4

図8の装置（パイレックスガラス製、容量：5L）において、上部電極14（ステンレス（SUS304）製、大きさ： $\phi 80 \times 80 \text{ mm}$ 、 $\phi 1 \text{ mm}$ の孔が10mm間隔で配設）と下部電極15（ステンレス（SUS304）製、大きさ： $\phi 80 \times 80 \text{ mm}$ ）の電極間距離6mmの空間中の下部電極上に、固体誘電体16としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE、大きさ： $120 \times 120 \text{ mm}$ 、厚み： $500 \mu \text{ m}$ ）を下部電極15を完全に覆うように設置し、この上にポリエチレンテレフタレート基材17（東レ社製、ルミラーT50、大きさ： $100 \times 100 \text{ mm}$ 、厚み： $50 \mu \text{ m}$ ）を配置した。油回転ポンプで装置内が1 Torrになるまで排気を行った。次に窒素ガスを希釈ガス導入管19から、装置内が760 Torrになるまで導入した。上部電極14、下部電極15間に表2に示す波形、波高値、周波数、パルス幅、立ち上がり／立ち下がり時間のパルス電界の印加を15秒間行って放電プラズマを発生させ、これをポリエチレンテレフタレート基材17に接触させて処理品を得た。また、このときの放電電流密度を図6の装置により測定した。なお、実施例4の波形（D）は、周波数 50

12

1. 0 kHz、パルス幅 $800 \mu \text{ s}$ の波形（C）にさらに周波数20 kHz、パルス幅 $20 \mu \text{ s}$ のパルスを変調したものである。実施例1～4のいずれも発生したプラズマはグロー放電に特有の均一な発光状態であった。

【0064】実施例5～8

実施例1と同様の装置中にSiO₂ガラス基材17（大きさ： $100 \times 100 \text{ mm}$ 、厚み：2mm）を配置した。油回転ポンプで装置内が1 Torrになるまで排気を行った。次に表1に示す処理用ガスを表2に示す流量でガス導入管18から、アルゴンガスを希釈ガス導入管19から、装置内が760 Torrになるまで導入し、上部電極14、下部電極15間に表2に示す波形、波高値、周波数、パルス幅、立ち上がり／立ち下がり時間のパルス電界の印加を1分間行って放電プラズマを発生させ、これをSiO₂ガラス基材17に接触させて処理を行った。また、このときの放電電流密度を図6の装置により測定した。実施例5～8のいずれも発生したプラズマはグロー放電に特有の均一な発光状態であった。得られた処理品には、干渉縞が確認された。X線光電分光法により表面状態を観察したところ、Si元素は検出されなかった。このことから、X線光電分光法において測定可能な深さである100 Åの以上の深さに渡ってプラズマ処理膜が堆積していることが確認された。なお、実施例7においては、波形（A）のパルス電界に、-1 kVの直流を重畳させた電界により放電を行った。

【0065】実施例9、10

実施例1と同様の装置において、固体誘電体16として石英ガラス（大きさ： $120 \times 120 \text{ mm}$ 、厚み：3mm）を用いて、この上にポリエチレンテレフタレート基材17（東レ社製、ルミラーT50、大きさ： $100 \times 100 \text{ mm}$ 、厚み： $50 \mu \text{ m}$ ）を配置した。油回転ポンプで装置内が1 Torrになるまで排気を行った。次に表1に示す処理用ガスを表3に示す流量でガス導入管18から、窒素ガス又はアルゴンガスを希釈ガス導入管19から、装置内が760 Torrになるまで導入し、上部電極14、下部電極15間に表2に示す波形、波高値、周波数、パルス幅、立ち上がり／立ち下がり時間のパルス電界を15秒間印加して放電プラズマを発生させ、これをポリエチレンテレフタレート基材17に接触させて処理を行った。また、このときの放電電流密度を図6の装置により測定した。実施例9、10ともに発生したプラズマはグロー放電に特有の均一な発光状態であった。

【0066】実施例11、12

炭素鋼板（SS41、大きさ： $140 \times 140 \text{ mm}$ 、厚み：10mm）の片面にプラズマ溶射法により酸化チタン13%、酸化アルミニウム87%からなる皮膜（比誘電率14、膜厚： $500 \mu \text{ m}$ ）を形成した。実施例1と同様の装置において、固体誘電体16として上記炭素鋼板を、皮膜面が上になるように設置し、この上にポリエ

チレンテレフタレート基材17(東レ社製、ルミラーT50、大きさ:100×100mm、厚み:50 μ m)を配置した。油回転ポンプで装置内が1Torrになるまで排気を行った。次に表1に示す処理用ガスを表3に示す流量でガス導入管18から、窒素ガス又はアルゴンガスを希釈ガス導入管19から、装置内が760Torrになるまで導入し、上部電極14、下部電極15間に表3に示す波形、波高値、周波数、パルス幅、立ち上がり/立ち下がり時間のパルス電界の印加を15秒間行つて放電プラズマを発生させ、これをポリエチレンテレフタレート基材17に接触させて処理を行った。また、このときの放電電流密度を図6の装置により測定した。実施例11、12のいずれも発生したプラズマはグロー放電に特有の均一な発光状態であった。

【0067】比較例1

パルス電界の代わりに、波高値8.4kV、周波数2.4kHzのsin波形の交流電圧による放電を行ったこと以外は、実施例1と同様にして処理品を得た。ストリ

*マーが多数見られる不均一な放電状態が確認された。

【0068】<接触角評価>実施例1~12および比較例1の処理品の被処理面に水滴2 μ lを滴下し、接触角測定装置(協和界面科学社製、商品名:CA-X150)を用いて静的接触角を測定した。結果を表2、表3に示す。実施例1~4の窒素雰囲気下の処理品、実施例8のメタノール雰囲気下の処理品は基材全表面で略一定の低い接触角を示し、実施例5~7のフッ化炭素雰囲気下の処理品は基材全表面で略一定の高い接触角を示し、良好な親水化処理又は撥水化処理が行われていることが確認された。一方、不均一な放電状態が確認された比較例1の処理品は、40~60度の範囲となり、均一な処理がなされていなかった。また、立ち上がり/立ち下がり時間が高速である実施例9~12は、より高いレベルで処理がなされていることが確認できる。

【0069】

【表2】

	プラズマ処理条件								接触角評価 (度)
	波 形	パルス幅 μ S	波高値 kV	周波数 kHz	パルス幅 μ S	放電電流 mA/cm ²	雰囲気ガス	流量 SLM	
実施例1	(A)	10	9.1	3.5	160	9	N ₂	0.2	25
実施例2	(B)	10	7.5	2.6	200	6	N ₂	0.2	29
実施例3	(C)	10	6.4	1.0	800	7	N ₂	0.2	32
実施例4	(D)	10	7.4	1.0	800	7	N ₂	0.2	26
実施例5	(A)	10	5.2	7.1	100	5	3%CF ₄ /Ar	1	115
実施例6	(A)	10	6.1	2.8	120	5	1%C ₂ F ₆ /Ar	1	121
実施例7	(A)+DC	10	5.5	2.8	120	5	1%C ₂ F ₆ /Ar	1	124
実施例8	(A)	10	8.4	2.4	140	6	1%CH ₃ OH/Ar	1	9
比較例1	sin	—	8.4	2.4	—	—	N ₂	0.2	40~60

比較例1は放電状態が不均一

【0070】

【表3】

	プラズマ処理条件								接触角評価 (度)
	波 形	パルス幅 μ S	波高値 kV	周波数 kHz	パルス幅 μ S	放電電流 nA/cm ²	雰囲気ガス	流量 SLM	
実施例9	(A)	5	5.5	8.2	100	10	3%CF ₄ /N ₂	1	123
実施例10	(A)	5	3.8	11.4	100	8	1%CF ₄ +1%O ₂ /Ar	1	18
実施例11	(A)	0.1	2.8	15.1	10	12	2%CF ₄ /Ar	1	125
実施例12	(A)	0.1	4.4	10.5	10	25	N ₂	1	17
実施例13	(A)	5	11.6	6.5	100	16	3%CF ₄ /Ar	15	95
実施例14	(A)	0.1	10.0	12.0	10	15	N ₂	30	24
比較例2	sin	—	15.0	15.0	—	0.2	3%CF ₄ /He	15	65
比較例3	sin	—	15.0	15.0	—	0.2	1%N ₂ /He	30	32

実施例13、14はシート状基材の連続処理

【0071】実施例13

図9の装置において、上部電極24（ステンレス（SU S304）製、大きさ：150×300mm、φ1mm²⁰の孔が10mm間隔で配設）と下部電極25（ステンレス（SU S304）製、大きさ：150×300mm）の電極間距離6mmの空間中の下部電極上に、固体誘電体26としてパイレックスガラス（大きさ：200×400mm、厚み：3mm）を下部電極25を完全に覆うように設置し、ポリエチレンテレフタレートフィルム基材27（東レ社製、ルミラーT50、幅：300mm、厚み：50 μ m）を図8のように配置した。フィルム導入口31、フィルム排出口32を閉じた状態でガス導入口28から3%CF₄/Arの混合ガスを流量15SLM³⁰Mで供給し、ポリエチレンテレフタレートフィルム基材27を15m/minで走行させながら、上部電極24、下部電極25間に波形（A）、波高値11.6kV、周波数6.5kHz、パルス幅100 μ sのパルス電界を印加を行って放電プラズマを発生させ、ポリエチレンテレフタレートフィルム基材27の連続処理を行った。

【0072】比較例2

3%CF₄/Arに代えて、3%CF₄/Heにの混合ガスを供給し、パルス電界を印加する代わりに、波高値⁴⁰15.0kV、周波数15kHzのsin波形の交流電圧による放電を行ったこと以外は、実施例13と同様にして処理品を得た。

【0073】実施例14

実施例13と同様の装置において、固体誘電体26として実施例11と同様の酸化チタン-酸化アルミニウム皮膜を有する炭素鋼板を用いた。ガス導入口28から窒素ガスを流量30SLMで供給し、ポリエチレンテレフタレートフィルム基材を30m/minで走行させながら、上部電極24、下部電極25間に波形（A）、波高⁵⁰

値10.0kV、周波数12kHz、パルス幅10 μ s、立ち上がり/立ち下がり時間100nsのパルス電界を印加を行って放電プラズマを発生させ、ポリエチレンテレフタレートフィルム基材27の連続処理を行った。

【0074】比較例3

窒素ガスに代えて、1%N₂/Heの混合ガスを供給し、パルス電界を印加する代わりに、波高値15.0kV、周波数15kHzのsin波形の交流電圧による放電を行ったこと以外は、実施例14と同様にして処理品を得た。

【0075】実施例13、14、及び、比較例2、3で処理されたフィルムについて実施例1と同様に接触角評価を行った。実施例13及び比較例2で処理されたフィルムの及びX線光電分光法による表面F量の測定を行ったところ、実施例13は31.5%、比較例2は9.2%であった。また、実施例14及び比較例3で処理されたフィルムの接触角評価及び表面N量の測定を行ったところ、実施例14は9.87%、比較例3は2.87%であった。接触角評価、表面F量、表面N量ともに、パルス電界による実施例13、14は高いレベルで処理がなされていることがわかる。この結果から、パルス電界により高密度プラズマ状態が実現されており、本発明の表面処理方法は高速連続化処理に適していることが確認できる。

【0076】また、本発明の高速処理対応性を調べるために成膜速度の比較実験を行った。以下の実験では、希釈ガスとしてヘリウム、アルゴン、窒素を用いた場合の比較、及び、周波数による成膜速度の影響を調べた。

【0077】実施例15～18

実施例1と同様の装置において、実施例11と同様の酸化チタン及び酸化アルミニウムからなる皮膜が形成された炭素鋼板を、皮膜面が上になるように設置し、この上

にポリエチレンテレフタレート基材17（東レ社製、ルミラーT50、大きさ：100×100mm、厚み：50 μ m）を配置した。油回転ポンプで装置内が1 Torrになるまで排気を行った。次にエチレンガスを流量980 sccmでガス導入管18から、実施例15はヘリウム、実施例16はアルゴン、実施例17、18は窒素ガスを流量20 sccmで希釈ガス導入管19から、装置内が760 Torrになるまで導入し、上部電極14、下部電極15間に波形（A）、立ち上がり／立ち下がり時間5 μ s、1パルスの電界形成時間100 μ s、10表4に示す周波数及び波高値のパルス電界の印加を2分間行って放電プラズマを発生させ、これをポリエチレン*

*テレフタレート基材に接触させて処理を行った。このときの波高値は、ガス雰囲気中で放電がもっとも安定となるように調整した値である。また、このときの放電電流密度を図6の装置により測定した。実施例15～18いずれも発生したプラズマはグロー放電に特有の均一な発光状態であった。

【0078】実施例15～18によるエチレン重合薄膜の膜厚をエリプソメーター（溝尻光学工業社製、DVA-36VW）によって5点測定し、平均値から成膜速度を算出した。この結果を表4に示す。

【0079】

【表4】

	プラズマ処理条件				成膜速度 Å/s
	波高値 kV	周波数 kHz	放電電流 mA/cm ²	雰囲気ガス	
実施例15	4.0	8.	3	エチレン/H ₂	6
実施例16	6.0	8.	10	エチレン/Ar	15
実施例17	10.0	8.	20	エチレン/Ar	25
実施例18	10.0	16.	20	エチレン/N ₂	48

波形（A）
立ち上がり時間：5 μ s
パルス幅：100 μ s
流量1 SLM

【0080】表4から明らかなように、ヘリウムを用いた場合に比較して、アルゴン、窒素を用いた場合のほうが波高値で放電が安定し、放電電流密度の値が大きく、成膜速度も向上していることが認められる。また、周波数により成膜速度が大きく向上することも確認できる。

【0081】

【発明の効果】本発明のパルス電界を印加する方法によれば、大気圧近傍の圧力下において、ガス雰囲気を開わずに、安定して均一な放電プラズマを発生させることが出来る。さらに、高分子量の化合物の雰囲気中でグロー放電を行え、かつ、放電空間中に存在する化合物の励起を効率よく行わせることにより、プラズマ放電状態を高密度で実現出来るため、短時間で高いレベルの処理が可能であり、高速連続処理等の工業プロセスを行う上で大きな意義を有する。

【0082】また、ガス雰囲気が限定されないため、減圧装置を要しないばかりか、完全密閉を行うための装置も必要とせず、プラズマ処理の適用可能な分野を大きく広げる効果を有する。

【0083】

【図面の簡単な説明】

【図1】 パルス電界の例を示す電圧波形図
【図2】 パルス継続時間の説明図
【図3】 パルス電界を発生させる電源のブロック図
【図4】 パルス電界を発生させる電源の等価回路図
【図5】 パルス電界の動作表に対応する出力パルス信号の図

【図6】 放電電圧及び放電電流の測定回路の説明図

【図7】 図6の測定回路による放電電圧（波形1）と放電電流（波形2）の測定結果を示す図

【図8】 本発明のグロー放電プラズマ処理装置の一の例

【図9】 本発明のグロー放電プラズマ処理装置の他の例

【符号の説明】

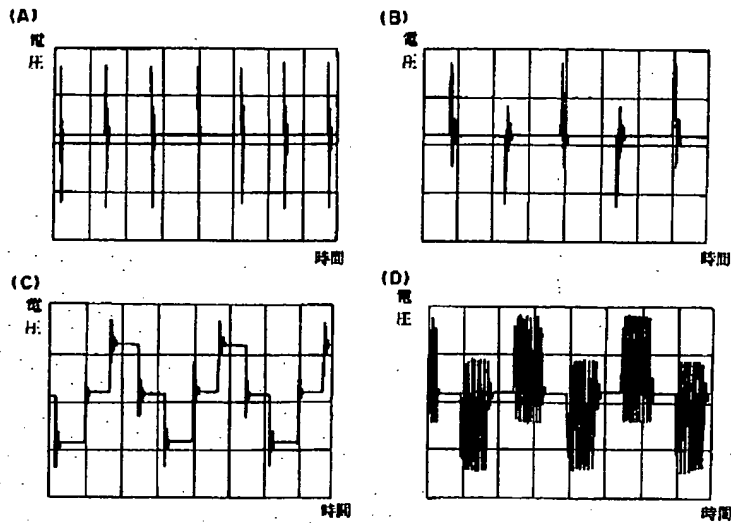
- 1、2 電極
- 3 高電圧パルス電源
- 4 固体誘電体
- 5 抵抗
- 6、9 BNC端子
- 7 オシロスコープ
- 8 高圧プローブ
- 11-1 高電圧パルス電源（交流電源）
- 11-2 直流電源
- 12 パイレックスガラス製容器
- 13 放電プラズマ発生空間
- 14 上部電極
- 15 下部電極
- 16 固体誘電体
- 17 基材
- 18 ガス導入管
- 19 希釈ガス導入管
- 20 ガス排出口
- 21 排気口

- 19
- 22 高電圧パルス電源
- 23 連続処理容器
- 24 上部電極
- 25 下部電極
- 26 固体誘電体
- 27 シート状基材

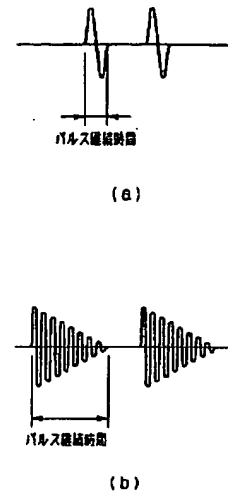
- 20
- *28 ガス導入管
- 29 ガス排出口
- 30-1、2 巻き取りロール
- 31 フィルム導入管
- 32 フィルム排出口

*

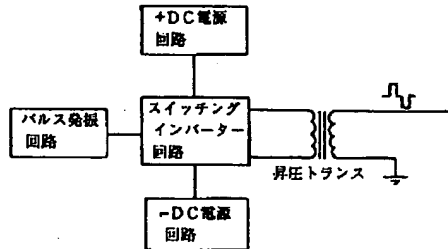
【図1】



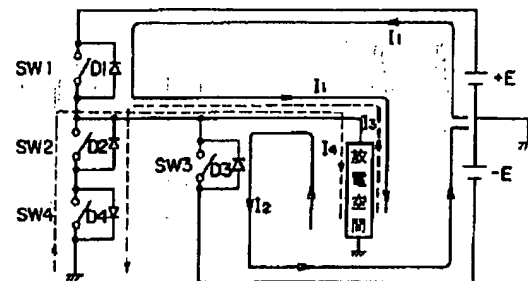
【図2】



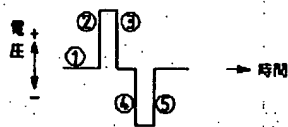
【図3】



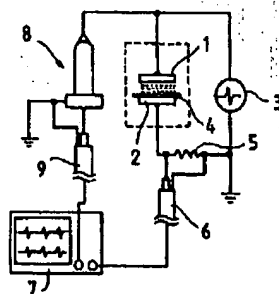
【図4】



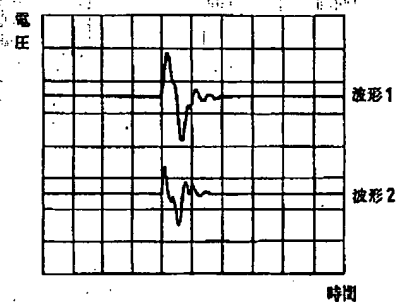
【図5】



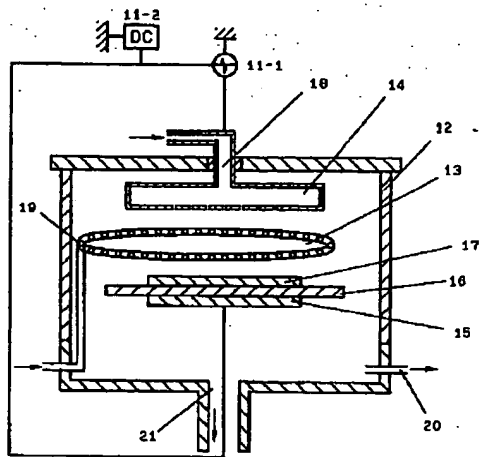
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

